

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-365820

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

G03G 5/05

G03G 5/14

(21)Application number : 2001-172702

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 07.06.2001

(72)Inventor : SUGIMURA HIROSHI
OBATA TAKATSUGU
KONDO AKIHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having high resolution and high sensitivity and to provide a copying machine, a printer and a facsimile machine (FAX) each loaded with the electrophotographic photoreceptor and outputting a high definition image.

SOLUTION: In the electrophotographic photoreceptor having a photosensitive layer on an electrically conductive substrate, oxo-titanyl phthalocyanine and an N-naphthylenamine compound of formula (1) (not shown) are contained in the photosensitive layer. An electrophotographic apparatus outputting a high definition image of $\geq 1,200$ dpi, such as a copying machine, a printer or a facsimile machine (FAX) is obtained by loading them with the electrophotographic photoreceptor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3737958

[Date of registration] 04.11.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-365820

(P2002-365820A)

(43)公開日 平成14年12月18日(2002.12.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 5/06	3 1 4	G 0 3 G 5/06	3 1 4 A 2 H 0 6 8
	3 7 2		3 7 2
5/05	1 0 4	5/05	1 0 4 B
5/14	1 0 1	5/14	1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2001-172702(P2001-172702)

(22)出願日 平成13年6月7日(2001.6.7)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 杉村 博

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 小幡 孝嗣

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74)代理人 100100701

弁理士 住吉 多喜男 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体及びそれを用いた電子写真装置

(57)【要約】

【課題】 高解像度、高感度の電子写真感光体、さらにこの電子写真感光体を搭載した高精彩画像を出力する複写機、プリンタ、FAXを実現する。

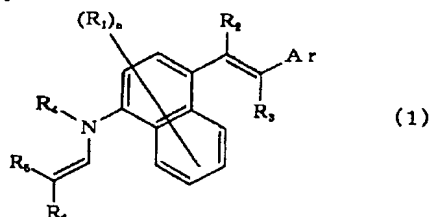
【解決手段】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層にオキソチタニルフトロシアニンと一般式(1)で表されるN-ナフチルエナミン化合物を含有する電子写真感光体並びにかかる感光体を搭載した電子写真感光体を搭載することにより1200 dpi以上の高精彩画像を出力する複写機、プリンタ、FAX等の電子写真装置(一般式(1)は省略する)。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層にオキソチタニルフタロシアンニンと下記一般式 (1) で表される N-ナフチルエナミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



【式中、Ar は、置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基、複素環基あるいは炭素数 1～5 のアルキル基、R₁ は、置換基を有してもよい炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 1～5 のチオアルコキシ基あるいは炭素数 1～5 のジアルキルアミノ基又は水素原子、R₂ は、置換基を有してもよいアラルキル基あるいは炭素数 1～5 のアルキル基又は水素原子、R₃ は置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基、複素環基あるいは炭素数 1～5 のアルキル基、R₄ は、置換基を有してもよいアリール基、R₅ 及び R₆ は、同一又は異なって、置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基、複素環基あるいは炭素数 1～5 のアルキル基又は水素原子、n は 0 から 6 の整数を表す。但し、Ar、R₃ がともに水素の場合及び R₅、R₆ が共に水素の場合を除く。】

【請求項 2】 上記オキソチタニルフタロシアニンの Cu-K α 線 (波長: 1.5418 Å) に対する X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 (2 θ ± 0.2°) で 9.4° と 9.6° の重なったピーク束が最大ピークであり、かつ、27.2° のピークが第 2 の最大ピークであることを特徴とする結晶型オキソチタニルフタロシアンニンである請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 上記一般式 (1) で表される式中の -Ar が下記一般式 (2) で表される基を有する N-ナフチルエナミン化合物である請求項 1 又は請求項 2 記載のいずれかの電子写真感光体。

【化 2】



【式中、R₇ は置換基を有してもよい炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 1～5 のチオアルコキシ基あるいは炭素数 1～5 のジアルキルアミノ基又は水素原子、m は 0～5 の整数を表す。】

【請求項 4】 上記感光層がオキソチタニルフタロシアンニンを含む電荷発生層と、前記一般式 (1) で表さ

2

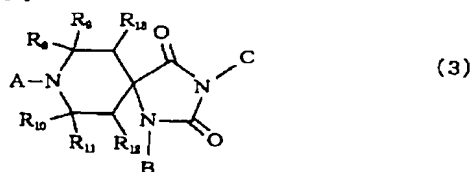
れる N-ナフチルエナミン化合物を含有する電荷輸送層とからなる請求項 1～請求項 3 記載のいずれかの電子写真感光体。

【請求項 5】 上記感光層が酸化防止剤を含有するものである請求項 1～請求項 4 記載のいずれかの電子写真感光体。

【請求項 6】 上記酸化防止剤がヒンダードアミン化合物及び/又はヒンダードフェノール化合物である請求項 5 記載の電子写真感光体。

10 【請求項 7】 上記酸化防止剤が下記一般式 (3) で表されるヒンダードアミン化合物である請求項 6 記載の電子写真感光体。

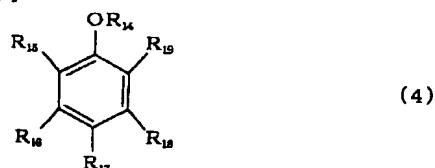
【化 3】



20 【式中、A、B 及び C は同一又は異なって水素原子又は一価の有機残基を表し、R₉、R₁₀、R₁₁ 及び R₁₂ は同一又は異なって水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表し、R₁₃ 及び R₁₄ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。】

【請求項 8】 上記酸化防止剤が下記一般式 (4) で表されるヒンダードフェノール化合物である請求項 6 記載の電子写真感光体。

【化 4】



30 【式中、R₁₄ は水素原子、アルキル基もしくはアリール基、R₁₅ は分枝状アルキル基、R₁₆、R₁₇、R₁₈ 及び R₁₉ は同一もしくは異なって水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基あるいは複素環基を表す。】

40 【請求項 9】 導電性支持体上に酸化チタンを含有する中間層を有する請求項 1～請求項 8 記載のいずれかの電子写真感光体。

【請求項 10】 請求項 1～請求項 9 記載のいずれかの感光体を解像度 1200 dpi 以上のプロセスに用いることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高解像度で高感度な電子写真感光体及びそれをを用いた電子写真装置に関する

ものである。

【0002】

【従来の技術】C. F. Carlsonの発明による電子写真技術は、即時性、高品質かつ保存性の高い画像が得られることなどから、近年では複写機の分野にとどまらず、各種プリンターやファクシミリの分野でも広く使われ、大きな広がりをみせている。この電子写真プロセスは基本的に、「①感光体の均一な帯電」、「②像露光による静電潜像の形成」、「③該潜像のトナーによる現像」、「④該トナー像の紙への転写（中間に転写体を経由する場合もある）及び「⑤定着による画像形成」という5つのプロセスから構成されている。電子写真技術の中核となる感光体については、その光導電材料として、従来からのSe、As-Se合金、CdS、ZnOといった無機系の光導電材料から、最近では、無公害で成膜が容易、製造が容易である等の無機系では見られない利点を有する有機系の光導電材料を使用した感光体が開発されている。中でも高い電荷発生機能を持つ物質で構成される電荷発生層と、高い電荷輸送機能を持つ物質で構成された電荷輸送層とを積層した、いわゆる積層型感光体は、それぞれの層で機能を限定しているため材料の選択範囲が広く安全性の高い感光体が得られること、より高感度な感光体が得られること、また塗布による製造が可能で生産性が高くコスト面でも有利なことから、現在では感光体の主流となっており大量に生産されている。

【0003】近年、画像情報のデジタル化等に伴って、従来の白色光に替わって、半導体レーザーあるいはLEDアレイを記録光源として、半導体レーザー光あるいはLEDアレイ光により感光層を露光して画像情報を記録することが行われるようになってきている。現在、感光層の露光光源として、780nmの近赤外光や650nmの赤色光源が、最もよく使用されている。デジタル化された画像情報は、文字等の情報をコンピュータ出力として直接利用する場合には、光信号に変換されたコンピュータの出力情報によって感光体上に画像情報が記録されるが、原稿の画像情報が入力される場合には、原稿の画像情報は光情報として読み取られてデジタル電気信号に変換された後に、再度、光信号に変換されて、その光信号によって感光体上に画像情報が記録される。

【0004】いずれの場合にも、光記録ヘッド、記録光学系等から感光層に照射される微小の光スポットによって、画像情報が感光層に記録されるようになっており、光スポットが照射された部分がトナーによって現像される。画像は、トナーによって現像された画素と呼ばれる微小ドットの集合及び配列によって表現される。このために、光記録ヘッド、記録光学系等では、高密度で画像情報が記録されるようにできるだけ微小なスポットを形成し得るように高分解能化が進められている。感光層に画像情報を記録する光学系に関しては、可変スポットレーザー記録方式（O plus E 1996年5月）、

マルチレーザービーム記録方式、超精密及び超高速ポリゴンミラー（Japan Hardcopy '96論文集）等が開発されている。その結果、現在では、光学系によって、1200dpi（dot/inch：1インチ当たりのドット数）以上の記録密度で、感光層に画像情報を記録するための光学系が開発されている。

【0005】上記のように感光層に高密度に画像情報を記録する光学系が開発されても、画像情報を再現性よく静電潜像として感光層に記録することは必ずしも容易ではない。近年、プリンタ、複写機の高速化に伴い、高感度な電荷発生材料が開発されてきている。特にチタニルフタロシアニンは電荷発生能力が高く、結晶型によっては量子効率が0.82という高い値も報告されている。

（Japan Hardcopy '89論文集103（1989））しかし、積層感光体で、このような高感度な電荷発生材料を用いると、所望の高解像度が得られないという欠点がある。この現象の詳細は明らかではないが、大量の電荷が一度に電荷輸送層界面に蓄積し空間電荷が形成され表面方向の電界が一時的に低下するために電荷の横方向への拡散が顕著となり解像度低下してしまうと考えられる。また、電荷輸送材料中に高感度な電荷発生材料を分散した単層型の感光体においても所望の高感度化が困難である問題がある。これは電荷輸送材料への注入効率が低いと、電荷発生材料中で発生したキャリアがそのまま電荷発生材料中で蓄積し、注入される前に再結合してしまい高感度化できないと考えられる。この電荷発生材料から電荷輸送材料への注入効率については、電荷発生材料と電荷輸送材料のイオン化ポテンシャルによって整理する試みが行われているが、両者の構造に起因する要素があり一概に整理できないのが現状である。

【0006】一方、高移動度な電荷輸送材料としてエナミン化合物が近年注目され、フタロシアニン類とエナミン化合物を用いるものとして、特許2812618号公報、特許第2816059号公報、特開平10-69107号公報、特開平10-133401号公報、特開平10-148953号公報、特開平11-305459号公報、特開2000-112157号公報あるいは特開2000-242007号公報等に開示されているが、高解像度化には不十分である。また高解像度化に関しては特開2000-206710号公報で特定のオキソチタニルフタロシアニンとエナミン化合物を用いることが示されているが膜厚を薄くする必要があり、繰り返し時の寿命が低下する欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとしている課題】高感度で高解像度な感光体を実現するには、単に電荷発生材料の量子効率が高いことと電荷輸送材料の移動度が高いだけではなく、電荷発生材料から電荷輸送材料への注入効率が高い必要がある。本発明の目的は、このような注入効率の高

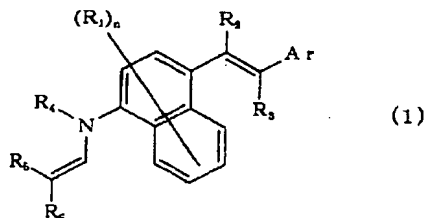
い材料を見出し、高解像度、高感度の電子写真感光体を実現することにある。さらにこの電子写真感光体の繰返し使用時の耐久性を向上させることにある。さらにこの電子写真感光体を搭載することにより1200dpi以上の高精彩画像を出力する複写機、プリンタ、FAXを実現することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高感度、高解像度の感光体を開発すべく、電荷発生材料、電荷輸送材料について鋭意検討を重ねた結果、電荷発生材料にオキシチタニルフタロシアニンをを用い、電荷輸送材料として特定のエナミン化合物を用いることにより、高感度で高解像度の感光体を実現することに成功した。さらに、特定の添加剤を用いることにより耐久性をも兼ね備えた電子写真感光体を実現することに成功した。

【0009】すなわち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層にオキシチタニルフタロシアニンと下記一般式(1)で表されるN-ナフチルエナミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体を提供するものである。

【化5】



【式中、Arは、置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基、複素環基あるいは炭素数1～5のアルキル基、R1は、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のチオアルコキシ基あるいは炭素数1～5のジアルキルアミノ基又は水素原子、R2は、置換基を有してもよいアラルキル基あるいは炭素数1～5のアルキル基又は水素原子、R3は置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基、複素環基あるいは炭素数1～5のアルキル基、R4は、置換基を有してもよいアリール基、R5及びR6は、同一又は異なって、置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基、複素環基あるいは炭素数1～5のアルキル基又は水素原子、nは0から6の整数を表す。但し、Ar、R3が共に水素の場合及びR5、R6が共に水素の場合を除く。】

また、本発明は、上記電子写真感光体を解像度1200dpi以上のプロセスに用いることを特徴とする電子写真装置を提供するものである。

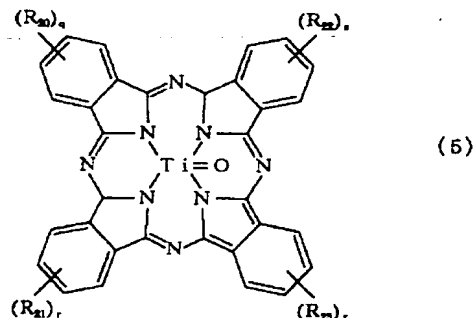
【0010】

【発明の実施の態様】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真感光体の構成としては、図1のように感光層が電荷発生層と電荷輸送層の2層から構成される

積層型電子写真感光体、図2のように感光層中に電荷輸送物質と電荷発生物質を含有する単層型設けた感光体、図3のように導電性支持体と感光層の間に中間層として下引き層を積層型電子写真感光体、あるいは図4のように導電性支持体と感光層の間に中間層として下引き層を設けた単層型電子写真感光体のいずれの構成も取り得るものである。導電性支持体としては、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、鉄、金、銀、銅、亜鉛、ニッケル、チタン等の金属材料やアルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、酸化インジウム、酸化錫等を蒸着したプラスチック基体、ポリエステルフィルム、紙、又は導電性粒子を含有したプラスチック、紙、あるいは導電性ポリマーを含有するプラスチック等が使用できる。それらの形状としては、ドラム状、シート状、シームレスベルト状等のものが使用できる。

【0011】本発明の電荷発生物質としては、下記一般式(5)で表されるオキシチタニルフタロシアニン化合物が用いられる。

【化6】



【式中、R20、R21、R22、R23は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、あるいはアルコキシ基を表わし、q、r、s、tは0から4の整数を表わす。】このオキシチタニルフタロシアニンは、モーザー及びトーマスの「フタロシアニン化合物」(Moser and Thomas, "Phthalocyanine Compounds")に記載されている方法、あるいはその他の種々の公知方法によって合成することができる。

【0012】上記一般式(5)で表される化合物のうち好ましい化合物は、Cu-Kα線(波長: 1.5418 Å)に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2θ±0.2°)で9.4°と9.6°の重なった最大ピーク束をもち、かつ、27.2°のピークが第2の最大ピークをもつ結晶型オキシチタニルフタロシアニンである。このオキシチタニルフタロシアニンは、例えば、特開平10-237347号公報に記載されている合成法により得ることができる。

【0013】積層型電子写真感光体の場合、電荷発生層の製造方法としては、上記フタロシアニン化合物の微粒

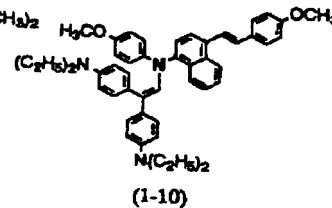
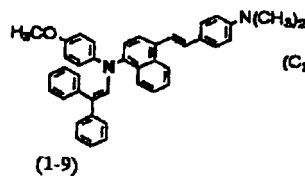
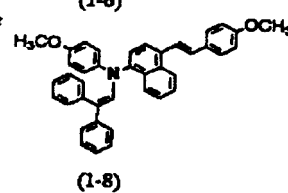
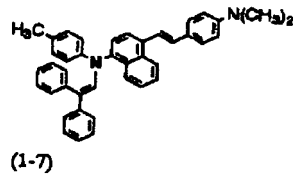
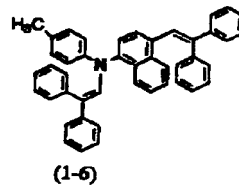
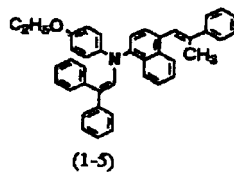
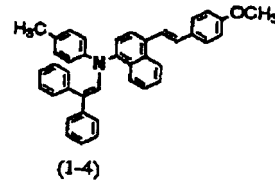
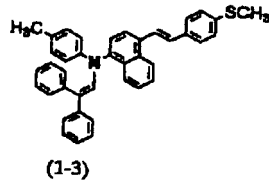
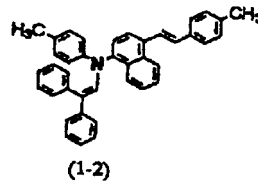
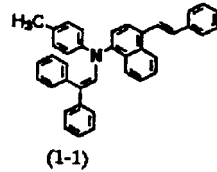
子に有機溶媒を加え、ボールミル、サンドグラインダー、ペイントシェーカー、超音波分散機等によって粉碎、分散して得られる塗液を用い、シートの場合にはベーカーアブリケーター、バーコーター、キャストイング、スピンコート等により、ドラムの場合にはスプレー法、垂直リング法、浸漬塗工法等により作製される。この際、結着性を増すためにバインダー樹脂として、例えばポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂等の各種バイ*

*ンダー樹脂を加えてもよい。その膜厚は通常0.05 μm ~ 5 μm が好ましく、特に0.1 ~ 1 μm が好適である。また、電荷発生層には必要に応じて、塗布性を改善するためのレベリング剤や酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を加えてもよい。

【0014】電荷輸送層は、主に電荷輸送物質とバインダー樹脂から構成され、電荷輸送物質としては、前記一般式(1)で表されるN-ナフチルエナミン化合物が用いられる。この一般式(1)で表されるN-ナフチルエナミン化合物のうち好ましい具体的な例としては、次のような化合物が挙げられる。

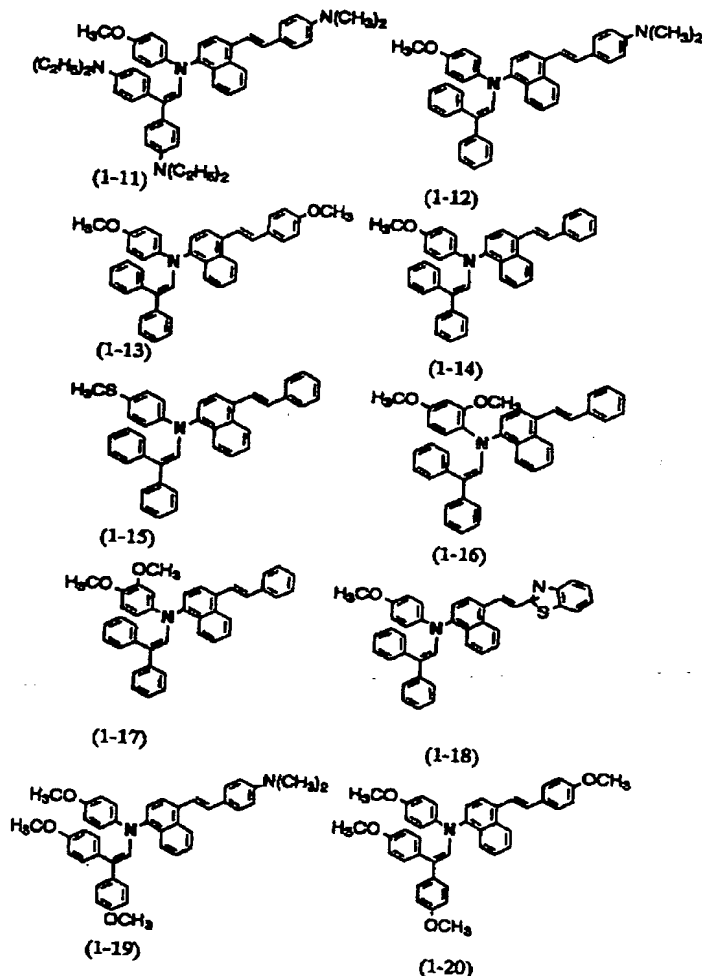
【0015】

【化7】



【0016】

【化8】



【0017】これらのN-ナフチルエナミン化合物は、例えば特許第2816059公報に記載された合成法により得ることができる。これらの電荷輸送物質は単独でも、また複数の化合物を混合して用いてもよい。複数の化合物を混合して用いる場合には、類似のエナミン化合物もしくは、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラズリン、チアジアゾール等の複素環化合物、アニリン化合物、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、或いはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体などの電子供与性物質が挙げられる。好ましくは、N-ナフチルエナミン化合物を主成分とする組成が好適である。

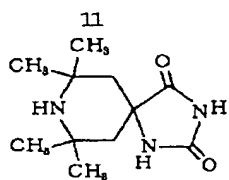
【0018】これらの電荷輸送物質がバインダー樹脂に結着した形で電荷輸送層が形成される。電荷輸送層に使用されるバインダー樹脂としては、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリイミド、フェノキシ、エポキ

シ、シリコン樹脂等が挙げられる。またこれらの樹脂の部分的架橋硬化物も使用できる。バインダー樹脂と電荷輸送物質の割合は、通常バインダー樹脂100重量部に対して30~200重量部、好ましくは40~150重量部の範囲で使用される。また膜厚は一般に5~50 μm、好ましくは10~45 μmがよい。これらの電荷輸送層は、電荷発生層と同様な装置で塗布される。

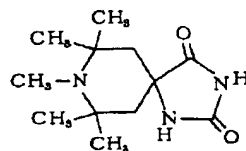
【0019】なお電荷輸送層には、成膜性、可とう性、塗布性などを向上させるために周知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤などの添加剤を含有させても良いが、好ましくは酸化防止剤、さらに好ましくはN-ナフチルエナミン化合物の特性を損なうことなく耐久性を向上させる方法として前記一般式(3)で表されるヒンダードアミン化合物もしくはヒンダードフェノール化合物を含有させることが好適である。

【0020】前記一般式(3)で表されるヒンダードアミン化合物の好ましい具体的化合物として次の化合物が挙げられる。

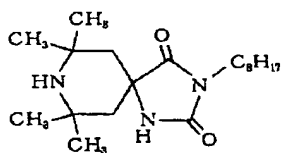
【化9】



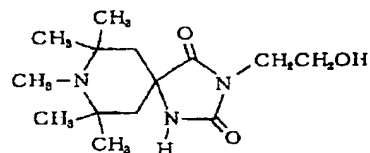
(3-1)



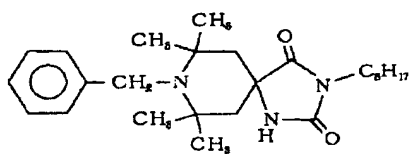
(3-2)



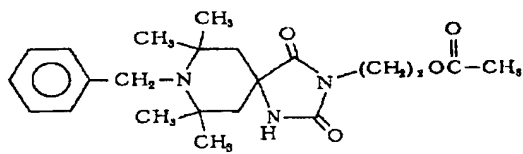
(3-3)



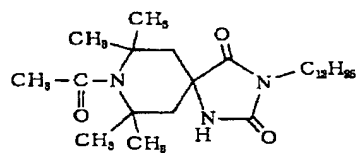
(3-4)



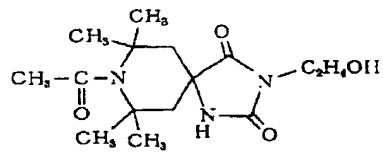
(3-5)



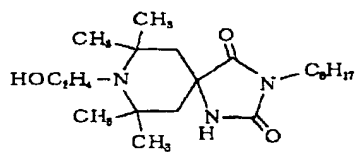
(3-6)



(3-7)



(3-8)

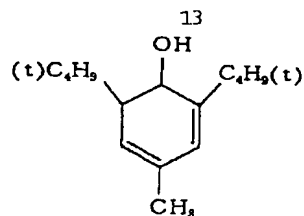


(3-9)

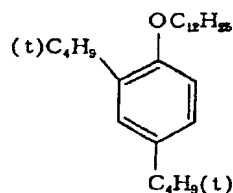
【0021】また、ヒンダードフェノール化合物としては前記一般式(4)で表される化合物が好ましい。かかる一般式(4)で表されるヒンダードフェノール化合物 40

の具体例としては次の化合物が挙げられる。

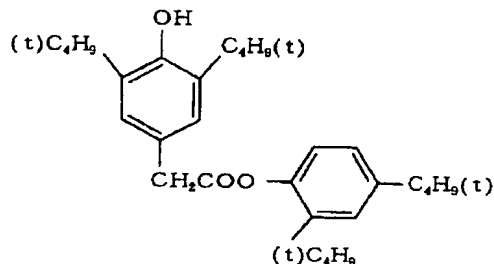
【化10】



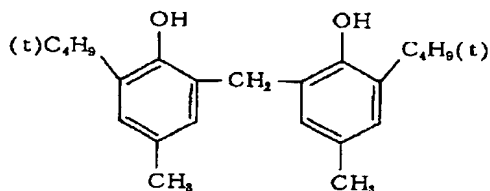
(4-1)



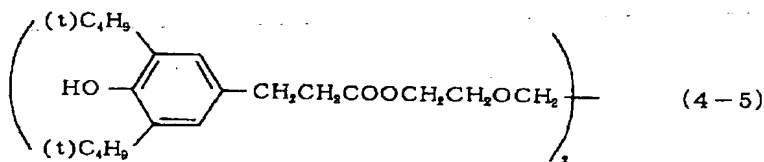
(4-2)



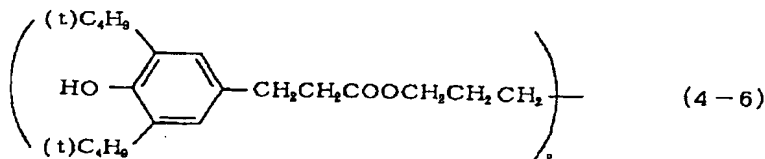
(4-3)



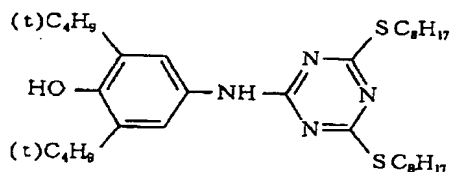
(4-4)



(4-5)



(4-6)



(4-7)

【0022】一方、単層型電子写真感光体の場合には、感光層として上記のような配合比からなる電荷輸送層中に、電荷発生物質としてオキソチタニルフトロシアニンが分散される。その場合の粒径は十分小さいことが必要であり、好ましくは1 μm以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質の量は過少では感度不足、過多では帯電性低下、感度低下を誘発する等の弊害があり、0.5～50重量%、好ましくは1～20重量%で使用される。感光層の膜厚は5～40 μm、好ましくは15～30 μmで使用される。

【0023】また、この場合にも、好ましくは本発明の酸化防止剤を含有させるとよい。さらに、成膜性、可とう性、機械的強度等を改善するための公知の可塑剤、残留電位を抑制するための添加剤、分散安定向上のための分散補助剤、塗布性を改善するためのレベリング剤、界面活性剤、例えばシリコンオイル、フッ素系オイル、その他の添加剤が加えられてもよい。さらに導電性支持体と感光層との間には中間層が設けられていてもよい。中間層としては、例えばアルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリ

ビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層が使用される。また、これらの中間層には、アルミニウム、銅、錫、亜鉛、チタンなどの金属あるいは金属酸化物などの導電性または半導電性微粒子を含んでいてもよいが、酸化チタンが特に好ましい。中間層の膜厚は0.1~50 μ m、好ましくは0.5~20 μ mで使用される。さらに、必要であれば感光層表面を保護するために保護層を設けてもよい。表面保護層には、熱可塑性樹脂や、光または熱硬化性樹脂を用いることができる。

【0024】〔実施例〕次に本発明を実施例をあげて具体的に説明するが、本発明は、その趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】〔製造例1〕 α -フタロジニトリル40g、四塩化チタン18g、 α -クロロナフタレン500mlを窒素雰囲気下200~250 $^{\circ}$ Cで3時間加熱攪拌して反応させ、100~130 $^{\circ}$ Cまで放冷後、熱時濾過し、100 $^{\circ}$ Cに加熱した α -クロロナフタレン200mlで洗浄してジクロロチタニウムフタロシアン粗生成物を得た。この粗生成物を、室温にて α -クロロナフタレン200ml、次いでメタノール200mlで洗浄後、さらにメタノール500ml中で1時間熱懸洗を行う。濾過後、得られた粗生成物を、水500ml中で、pHが6~7になるまで、熱懸洗を繰り返した。その後、乾燥してオキシチタニルフタロシアン中間結晶を得た。得られた結晶のX線回折スペクトルを図6に示す。ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)27.3 $^{\circ}$ に最大回折ピークを示し、かつ、7.4 $^{\circ}$ 、9.7 $^{\circ}$ 、27.3 $^{\circ}$ に回折ピークを有する特開平2-8256号公報や特開平7-271073号公報に記載のY型と呼ばれる結晶型オキシチタニルフタロシアンであることが分かる。

【0026】〔製造例2〕この結晶を、シクロヘキサノンに混合し、ペイントコンディショナー装着(レッドレベル社製)により直径2mmのガラスビーズと共にミリング処理し、メタノールで洗浄した後、乾燥して本発明の結晶を得た。得られた結晶のX線回折スペクトルを図7に示す。ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)9.4 $^{\circ}$ と9.7 $^{\circ}$ の重なったピーク束に最大回折ピークを示し、かつ、27.2 $^{\circ}$ に第2の最大ピークを示す結晶型のオキシチタニルフタロシアンであることが分かる。

【0027】なお、X線回折の測定は、次の条件で行った。

X線源	CuK α =1.5418 \AA
電圧	40kV
電流	50mA
スタート角度	5.0deg.
ストップ角度	30.0deg.
ステップ角度	0.02deg.

測定時間

0.5deg./sec

測定方法

 $\theta/2\theta$ スキャン方法

【0028】〔実施例1〕酸化チタン(石原産業社製: TTO55A)7重量部と共重合ナイロン(東レ社製: CM8000)13重量部をメチルアルコール159重量部と1,3-ジオキソラン106重量部の混合溶剤に加え、ペイントシェーカーにて8時間分散処理し中間層用塗液を調製した。この塗液を塗布槽に満たし、導電性支持体として直径30mm、全長326.3mmのアルミニウム製のドラム状支持体を、浸漬し引き上げ、自然乾燥して膜厚1 μ mの中間層を形成した。そして、電荷発生材料として製造例2で合成した図7のX線回折スペクトルを有するオキシチタニルフタロシアン3重量部と、ブチラル樹脂(積水化学社製: BL-1)2重量部をメチルエチルケトン245重量部に混合しペイントシェーカーにて分散して得られた電荷発生層用塗液を上記中間層上に塗布、自然乾燥して膜厚0.4 μ mの電荷発生層を形成した。続いて電荷輸送材料として例示化合物No. 1-8の構造式で示されるエナミン化合物5重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製: PCZ400)8重量部を混合し、テトラヒドロフラン49重量部を溶剤として電荷輸送層用塗液を作り、上記電荷発生層上に塗布、110 $^{\circ}$ Cにて1時間乾燥し膜厚21 μ mの電荷輸送層を形成し、図4に示される構成の電子写真感光体を作製した。

【0029】〔実施例2〕実施例1において電荷輸送材料を例示化合物No. 1-10の構造式で示されるエナミン化合物を用いた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0030】〔実施例3〕実施例1において電荷輸送材料を例示化合物No. 1-12の構造式で示されるエナミン化合物を用いた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0031】〔実施例4〕酸化チタン(石原産業社製: TTO55A)7重量部と共重合ナイロン(東レ社製: CM8000)13重量部をメチルアルコール159重量部と1,3-ジオキソラン106重量部の混合溶剤に加え、ペイントシェーカーにて8時間分散処理し中間層用塗液を調整した。この塗液を塗布槽に満たし、導電性支持体として直径30mm、全長326.3mmのアルミニウム製のドラム状支持体を、浸漬し引き上げ、自然乾燥して膜厚1 μ mの中間層を形成した。そして電荷発生材料として製造例2で合成した図7のX線回折スペクトルを有するオキシチタニルフタロシアン8重量部をテトラヒドロフラン100重量部に混合しペイントシェーカーにて分散処理した後、電荷輸送材料として例示化合物1-8の構造式で示されるエナミン化合物100重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製: PCZ400)100重量部、テトラヒドロフラン680重量部を混合し攪拌して感光層用塗液を作製した。この塗

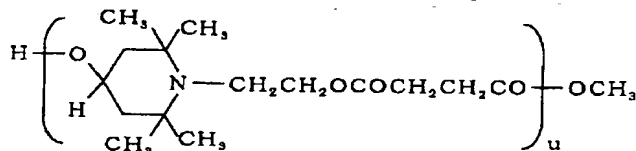
液を塗布槽に満し、導電性支持体として直径30mm、全長326.3mmのアルミニウム製のドラム状支持体を、浸漬引き上げ、110℃で1時間、乾燥して膜厚20μmの図5に示される構成の単層型感光体を形成した。

【0032】〔実施例5〕実施例1において電荷発生材料として製造例1で合成した図6のX線回折スペクトルを有するオキソチタニルフタロシアニンを用いた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0033】〔実施例6〕実施例1において電荷輸送層塗液にさらに例示化合物No. 3-7で示されるヒンダードアミン化合物（三共社製サノールLS440）0.1重量部を加えた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0034】〔実施例7〕実施例1において電荷輸送層塗液にさらに例示化合物No. 7-1で示されるヒンダードフェノール化合物（住友化学社製スミライザーBHT）0.5重量部を加えた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0035】〔実施例8〕実施例1において電荷輸送材*20



【0037】（比較例1）実施例1において電荷発生材料としてX型無金属フタロシアニン（大日本インキ化学工業社製ファストゲンブルー8120BS）を用いた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0038】（比較例2）実施例1において電荷輸送材料として4-ジベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン（アナン社製CTC-191）を用いた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0039】（比較例3）実施例4において電荷輸送材料として4-ジベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン（アナン社製CTC-191）を用いた他は、実施例4と同様にして、単層電子写真感光体を作製した。

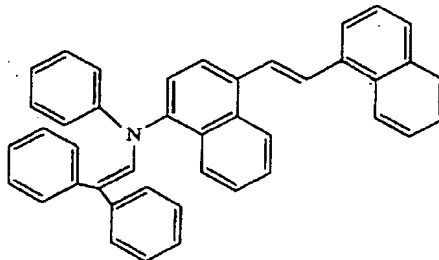
【0040】〔評価〕

1. 感度の評価

作製した電子写真感光体をドラム感度試験機（GENT EC社製）を用いて感度を評価した。感光体表面をスコロトロンチャージャーで-600Vに帯電させ、次いで、露光光源であるハロゲンランプの白色光からバンドパスフィルタを用いて取り出した波長780nmの単色光を感光体表面に露光して、上記表面電位が1/2になるのに要するエネルギーを、半減露光量E1/2（μJ

* 料を下記構造式で示されるエナミン化合物を用いた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【化11】



【0036】〔実施例9〕実施例1において電荷輸送層塗液にさらに下記構造式で示されるヒンダードアミン化合物（分子量3100~4000：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製チヌビン622LD）0.1重量部を加えた他は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【化12】

／cm²）とした。また、露光開始から5秒経過時の表面電位を残留電位V_r（V）として測定した。なお、実施例4及び比較例3については帯電極性を逆にして正帯電として測定した。結果を表1に示す。この結果から、本発明の電子写真感光体は高感度であることがわかる。また、特に実施例1~3の特定構造のN-ナフチルエナミン化合物は、実施例8のN-ナフチルエナミン化合物よりさらに高感度であることがわかる。

【0041】

〔表1〕

例	V ₀ (V)	E _{1/2} (μJ/cm ²)	V _r (V)
実施例1	-600	0.11	-5
実施例2	-600	0.13	-9
実施例3	-600	0.12	-8
実施例4	600	0.17	25
実施例5	-600	0.14	-13
実施例6	-600	0.12	-10
実施例7	-600	0.14	-13
実施例8	-600	0.15	-15
実施例9	-600	0.14	-14
比較例1	-600	0.35	-70
比較例2	-600	0.25	-45
比較例3	600	0.47	90

【0042】2. 解像度の評価

作製した電子写真感光体を市販の複写機（シャープ社製AR-N200）を1200dpi相当のドットが出力

できるように改造した実験機に搭載し、パソコンにて黒ベタに白1ドットを書かせるデータ（レーザーを前面走査し1ドットのみオフとするデータ）を作成し、このデータをプリンターインターフェースを介して送信し、プリントアウトされた出力画像を観察した。ただし、実施例4及び比較例3については、改造した実験機をさらに、正帯電プロセスに改造した後、作製した電子写真感光体を搭載し、同様な画像評価を行った。評価結果を表2に示す。この結果より本発明の感光体は十分な高解像度画像を出力できることがわかった。

【0043】

【表2】

例	評価結果
実施例1	黒ベタ上の1ドットの白点が確認可能
実施例2	同上。
実施例3	同上。
実施例4	同上。
実施例5	同上。
実施例6	同上。
実施例7	同上。
実施例8	同上。
実施例9	同上。
比較例1	画像濃度低い。解像度評価に至らず。
比較例2	全面黒ベタ。1ドットの白点確認できず。
比較例3	画像濃度低い。解像度評価に至らず。

*

例	初期			1万枚使用後			ハーフトーン画像
	VO	VH	VL	VO	VH	VL	
実施例6	590	355	85	585	380	95	初期、繰返し使用後も極めて良好。
実施例7	590	360	85	580	380	95	初期、繰返し使用後も極めて良好。
実施例9	590	365	85	590	370	106	初期、繰返し使用後も問題なし。
比較例2	590	400	110	600	450	200	初期は良好だが、繰返し使用後に画像濃度低下と周期的な帯状の濃度ムラが発生。

(単位 -V)

【0046】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の感光層にオキソチタニルフタロシアニンと特定の一般式(1)で表されるN-ナフチルエナミン化合物とを含有する感光体は、解像度において優れているのみならず、高い感度を有するという電子写真感光体の基本的特性を具備し、さらに耐久性にも優れており、したがって、本発明は、高解像度の画像を実現し、しかも耐久性に優れた画期的ともいふべき電子写真装置を開発した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電性支持体上に電荷発生層、電荷輸送層の順で積層した積層型感光体の模式的断面図。

【図2】本発明の導電性支持体上に電荷輸送層、電荷発生層の順で積層した積層型感光体の模式的断面図。

【図3】本発明の単層型感光体の模式的断面図。

【図4】本発明の中間層及び電荷発生層と電荷輸送層の

*【0044】3. 耐久性の評価

実施例6、実施例7、実施例9、比較例2で作製した電子写真感光体を前記評価用複写機に搭載し、ハーフトーンチャートでの画像の確認後、現像槽位置での表面電位を測定できるように表面電位計（TREK社製Model 1344）を設置し、初期の帯電電位（VO）、ハーフトーンチャートをコピーしたときの表面電位（VH）、黒ベタチャートをコピーした時の表面電位（VL）を測定した。次に、A4 1万枚のコピーを行った後、同様な測定を行い、繰返し使用時の変化を評価した。結果を表3に示す。酸化防止剤を含有させた、実施例6、実施例7、実施例9の電子写真感光体は、比較例2に比べて繰返し使用時の耐久性に優れていることがわかる。さらに、実施例6と実施例7のように特定構造の酸化防止剤を含有させることにより、より安定した電位特性を有する耐久性に優れた電子写真感光体ができることがわかる。

【0045】

【表3】

20

30 3層からなる積層型感光体の模式的断面図。

【図5】本発明の中間層及び感光層からなる感光体の模式的断面図。

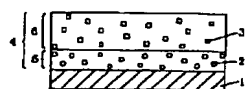
【図6】製造例1で得られたオキソチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

【図7】製造例2で得られた結晶型オキソチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

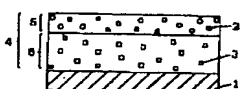
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生材料
- 3 電荷移動材料
- 4、4' 感光層
- 5 電荷発生層
- 6 電荷移動層
- 7 表面保護層
- 8 中間層（下引き層）

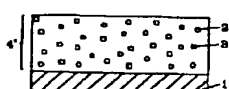
【図1】



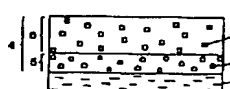
【図2】



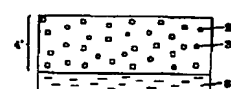
【図3】



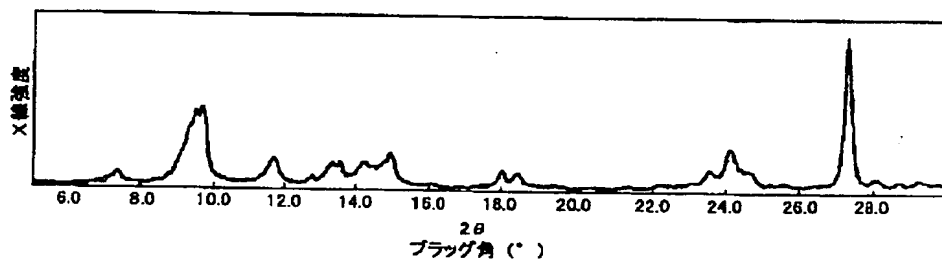
【図4】



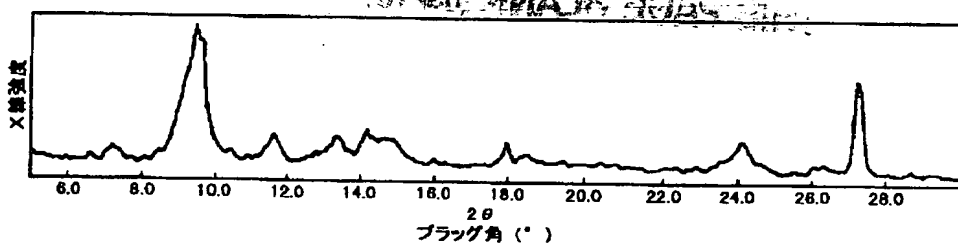
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 晃弘
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA21 AA34 AA35
AA45 BA12 BA13 BA14 BA16
BA39 CA29 FA11

THIS PAGE BLANK (USPTO)